

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГРАФИТОВ В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

В.Ф. Зеленский, Н.П. Одейчук, И.А. Петельгузов, В.П. Рыжов, В.К. Яковлев
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*
Факс +38(057)335-17-09, тел. +38(057)335-60-04

Представлены результаты исследований коррозионной стойкости графитов марок МПГ, АРВ и ГСП (графит, связанный пироуглеродом) в среде кислорода при температурах 400, 600 и 800 °С. Определена кинетика окисления графитов, показано, что процесс взаимодействия графитов с кислородом характеризуется убылью массы образцов. Приведено описание установки для проведения испытаний и методика их проведения и исследований. Показано, что наилучшей коррозионной стойкостью в исследованном интервале температур обладает графит марки ГСП плотностью 1,8...1,9 г/см³ производства ННЦ ХФТИ.

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционный графит активных зон ядерных реакторов находится под постоянным воздействием химически активных по отношению к углероду примесей в теплоносителе или газе, заполняющем кладку активной зоны. Рабочие температуры, при которых функционируют конструкционные, поглощающие и тепловыделяющие элементы из графита в активной зоне, колеблются от 300 до 1250 °С в зависимости от типа реактора [1-6]. В высокотемпературной части этой области активно происходят реакции окисления графита при взаимодействии с такими примесями в теплоносителе, как O₂, H₂O, CO₂, H₂, что приводит к деградации его прочностных свойств и снижению теплопроводности. Известно [1], что потеря 3 мас. % образца графита, происшедшая при взаимодействии с примесями в гелии парама воды при 1000 °С, приводит к 30...50 % изменению таких его свойств, как модуль упругости, удельное электросопротивление, коэффициент термического расширения. Поэтому чрезвычайно важно знать кинетику взаимодействия реакторного графита с примесями, которые присутствуют в теплоносителе, в частности в гелии, используемого в качестве теплоносителя в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах, и температура которого на выходе из активной зоны может достигать 1200 °С. В данной работе приведены результаты по исследованию кинетики окисления различных марок реакторного графита при взаимодействии их с кислородом при температурах 400, 600 и 800 °С.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Образцы для проведения испытаний имели форму параллелепипеда размером 2х3х40 мм. Физические свойства материала образцов определяются исходными свойствами и технологией изготовления. Качественную характеристику физических свойств определяют данные о

плотности графитов, которая составляет: для МПГ – 1,74 г/см³; АРВ - 1,65 г/см³; ГСП - 1,52 г/см³; ГСП - 1,77 г/см³; ГСП - 1,84 г/см³ и ГСП - 1,9 г/см³.

Определяли скорость процесса окисления образцов графитовых материалов в среде кислорода методом взвешивания. Использовались весы ВЛАО-200, точность взвешивания – 0,05 мг.

Установка для проведения окисления исследуемых образцов графитовых материалов в кислороде приведена на рис. 1.

Процесс окисления выполнялся в следующей последовательности. Исследуемые образцы взвешивали, измеряли их геометрические размеры и размещали в кварцевую пробирку или лодочку из окисленной нержавеющей стали, которую помещали в негерметичную капсулу-держатель из нержавеющей стали. Вакуумную камеру 1 откачивали форвакуумным насосом до разряжения 2·10⁻² мм рт. ст., после чего производился разогрев печи 2 до температур 400, 600 или 800 °С (в соответствии с планом эксперимента). Затем шток 5 с образцами 12 подавали в шлюз-камеру 3, откачивали её до остаточного давления 1·10⁻¹ мм рт. ст. и соединяли её объём с вакуумной камерой путём открытия запорного клапана. Далее шлюз-камеру и вакуумную камеру заполняли кислородом до давления 760 мм рт. ст. и проводили окончательную корректировку температуры в рабочей зоне образца. Путём перемещения штока с образцами их вводили в печь и после подъёма температуры до заданного значения выдерживали в печи в среде кислорода в течение требуемого времени. Кроме измерительной термопары в рабочей зоне печи, в месте расположения образцов в капсуле, размещалась контрольная термопара, измеряющая температуру непосредственно в контакте с образцами.

Для определения изменения массы образцов в процессе окисления производилось периодическое извлечение их из печи и вакуумной камеры с помощью шлюзового устройства и взвешивание на микроаналитических весах.

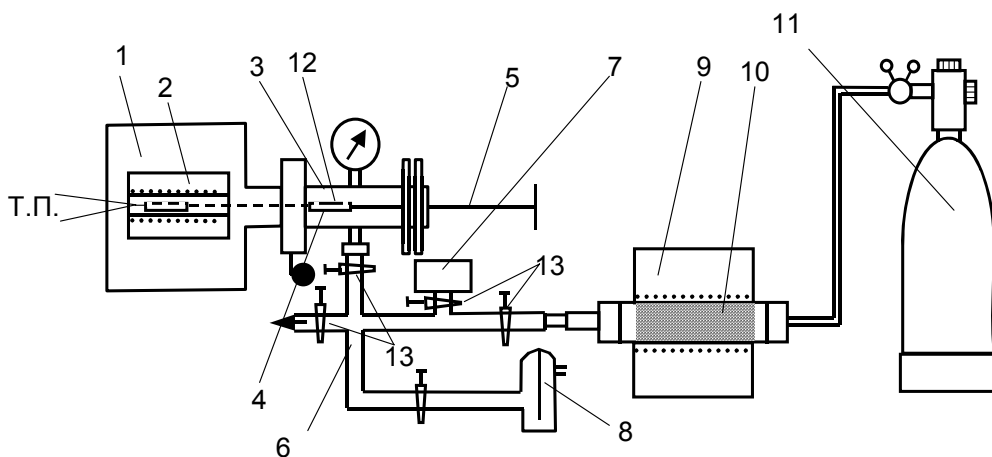


Рис.1. Схема установки для окисления и насыщения образцов кислородом:
 1 – вакуумная камера; 2 – печь отжига; 3 – форвакуумная камера; 4 – держатель образцов;
 5 – шток ввода держателя; 6 – трубопроводы для подачи газа; 7 – накопитель газа;
 8 – индикатор; 9 – печь нагрева очистителя газа; 10 – кварцевая трубка с медной стружкой;
 11 – баллон с кислородом; 12 – образцы; 13 – вентили

Операция извлечения образцов из рабочей зоны заключалась в последовательном выполнении таких действий: извлечение из печи и охлаждение их в камере в среде кислорода до 150...200 °С; перемещение в шлюзовую камеру; отсечение шлюзовой камеры от основной камеры; охлаждение в шлюзовой камере до комнатной температуры в среде кислорода; открытие шлюза и извлечение образцов для взвешивания.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты определения изменения массы образцов приведены в табл. 1-3, а кинетика их окисления - на рис. 2-4, из которых следует, что окисление всех графитовых материалов происходит с убылью массы.

Таблица 1

Усредненные данные изменений массы образцов на единицу площади поверхности после выдержки в кислороде при температуре 400 °С

Время, ч	0	4	10	25	40	50
Изм. массы, мг/см ²	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$
Материал						
ГСП-1,52	0	-0,054	-0,081	-0,089	-0,08	-0,081
ГСП-1,77	0	-0,0327	-0,0495	-0,09	-0,116	-0,14
ГСП-1,84	0	-0,03	-0,07	-0,11	-0,14	-0,16
ГСП-1,9	0	-0,021	-0,044	-0,07	-0,09	-0,1055
МПГ	0	-0,041	-0,056	-0,068	-0,06	-0,056
АРВ	0	-0,035	-0,052	-0,064	-0,08	-0,1

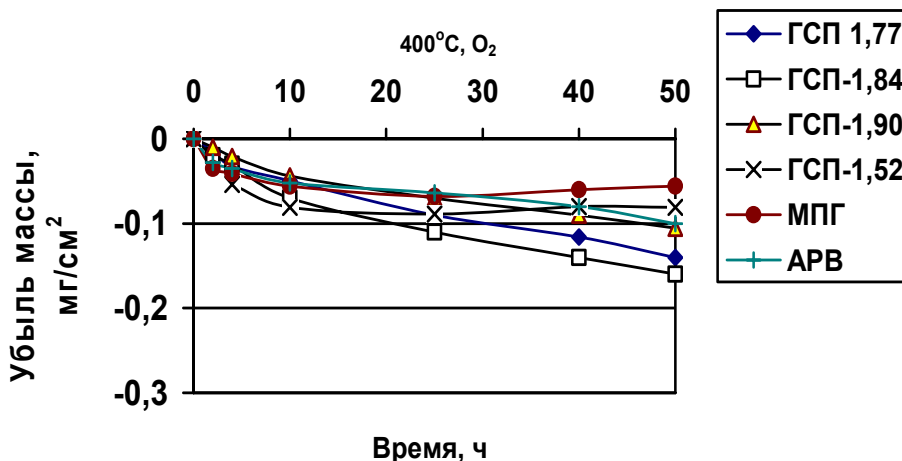


Рис. 2. Кинетика окисления графитов в кислороде при 400 °С в течение 50 ч

Таблица 2

Усреднённые данные изменения массы образцов после выдержки в кислороде при температуре 600 °С

Время, ч	0	1	3	5	7	10
Изм. массы, мг/см ²	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$
Материал						
ГСП-1,52	0	-1,51	-3,27	-12	-26	-45
ГСП-1,77	0	-0,65	-1,59	-2,64	-3,9	-4,91
ГСП-1,84	0	-0,75	-1,59	-2,53	-3,23	-4,48
ГСП-1,9	0	-0,39	-1,39	-2,25	-3,22	-4,73
МПГ	0	-2,33	-4,7	-8	-15	-28
АРВ	0	-1,3	-4,8	-8,6	-12,6	-18

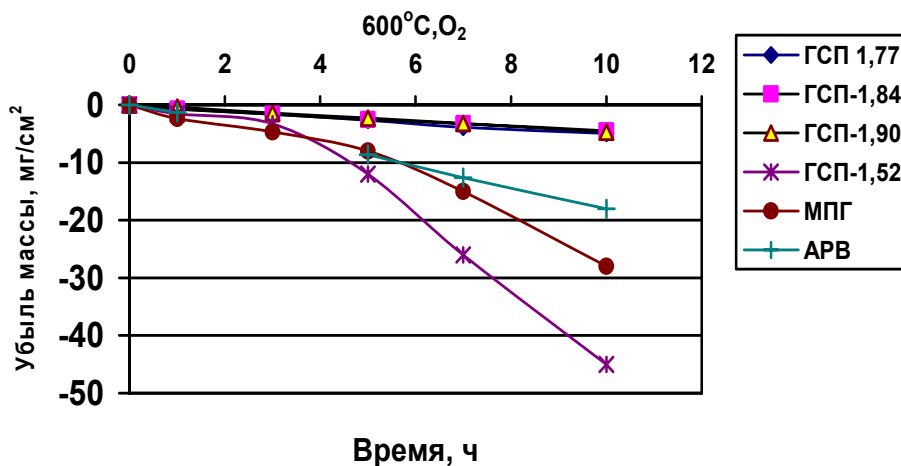


Рис. 3. Кинетика окисления графитов в кислороде при 600 °С в течение 10 ч

Таблица 3

Усреднённые данные изменения массы образцов после выдержки в кислороде при температуре 800 °С

Время, ч	0	1	3	5
Изм. массы, мг/см ²	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$	$\Delta P/S$
Материал				
ГСП-1,52	0	-13,7	-49,4	Образец разрушился
ГСП-1,77	0	-14,5	-32,35	-48,55
ГСП-1,84	0	-15,92	-36,4	-48,09
ГСП-1,9	0	-17,35	-30,34	-44,88
МПГ	0	-23	-77	Образец разрушился
АРВ	0	-28	-68	Образец разрушился

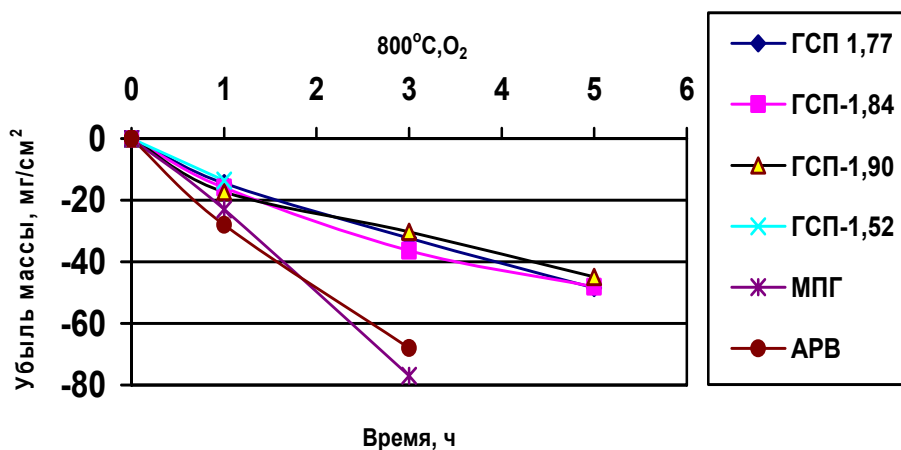


Рис. 4. Кинетика окисления графитов в кислороде при 800 °С в течение 10 ч

Внешний вид исходных образцов показан на рис. 5, а образцов после испытаний при 400, 600 и 800 °С – на рис. 6-8.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, окисление образцов графитов при температуре 400 °С проходит с малой скоростью, и изменения их геометрических размеров практически не происходит (см. рис. 6).

Кинетика окисления графитовых материалов при 600 °С характеризуется большими значениями убыли массы, чем при испытаниях при 400 °С. Данные изменения массы образцов приведены в табл. 2 и на рис. 3. Как видно из графиков, с повышением плотности графита ГСП, скорость окисления (убыли массы) уменьшается, и

наилучшей коррозионной стойкостью (из исследованных графитов) обладает графит ГСП плотностью 1,84...1,9 г/см³. На рис. 9 для наглядности приведена кинетика окисления образцов графита ГСП различной плотности.

На рис. 7 показаны образцы после выдержки в кислороде в течение 10 ч при температуре 600 °С. Видно, что все образцы, за исключением образцов графита ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см³, изменили первоначальную форму, видны изъязвления и осыпания порошка.

Образцы графита ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см³ имеют исходную форму, следов коррозии практически не наблюдается.

МПГ	
АРВ	
ГСП-1,52	
ГСП-1,77	
ГСП-1,84	
ГСП-1,9	

Рис. 5. Внешний вид исходных образцов

МПГ, 400 °С, 50 ч	
ГСП-1,52, 400 °С, 50 ч	
АРВ, 400 °С, 50 ч	

Рис. 6. Внешний вид образцов после испытаний при 400 °С в течение 50 ч






МПГ, 600 °С, 10 ч	
АРВ, 600 °С, 10 ч	
ГСП-1,52, 600 °С, 10 ч	
ГСП-1,77, 600 °С, 10 ч	
ГСП-1,84, 600 °С, 10 ч	
ГСП-1,90, 600 °С, 10 ч	

Рис. 7. Внешний вид образцов графитов после окисления в кислороде при 600 °С в течение 10 ч


МПГ, 800 °С, 3 ч, 3 шт.	
ГСП-1,52, 800 °С, 3 ч, 3 шт.	
АРВ, 800 °С, 3 ч, 3 шт.	

Рис. 8. Внешний вид образцов графитовых материалов после окисления в среде кислорода при 800 °С в течение 3 ч

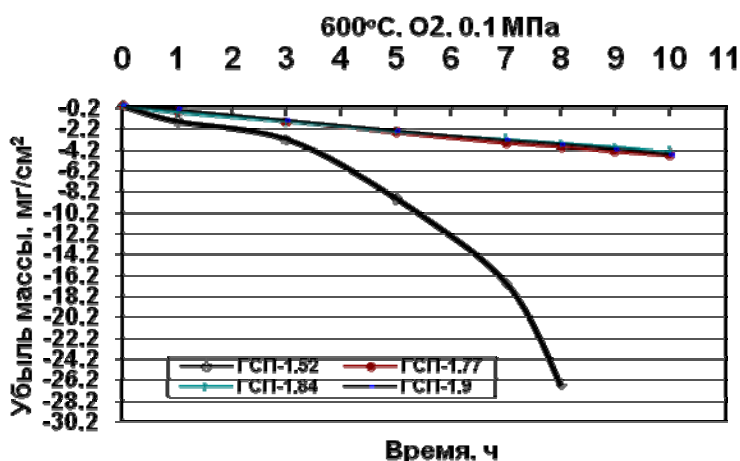
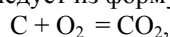


Рис. 9. Кинетика окисления образцов графита ГСП различной плотности при температуре 600 °C

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс окисления графитовых материалов в кислороде проходит с убылью массы. Поскольку основой графитовых материалов является элемент углерод, то, как следует из формулы окисления



продуктом окисления является газообразное вещество - диоксид углерода или углекислый газ, и никаких оксидных плёнок на графите не может образовываться. Этим объясняется процесс убыли массы образцов в процессе их окисления.

Кроме того, поскольку графитовый материал изготавливается из порошковых материалов, то он имеет значительную пористость, значение которой будет зависеть от технологии получения.

Необходимо также отметить, что процесс окисления пористого материала может протекать не только на поверхности образцов, но и в порах, а значит, и в объёме материала. Это может объяснять значительные скорости коррозии, выражающиеся в убыли массы образцов.

Уплотняющие технологии (пропитка пироуглеродом) несомненно могли бы приводить к снижению объёмных процессов окисления при условии высокой степени уплотнения, в противном случае эффект не будет значительным.

Достаточно высокую коррозионную стойкость (по крайней мере, в течение 50 ч) наблюдали при 400 °C. Здесь также имелись и малые убыли массы (см. табл. 1, рис. 2), и почти не было осыпания продукта окисления. При окислении при 600 °C наблюдали значительное количество тёмного продукта коррозии в виде порошка, за исключением у образцов ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см³. После окисления при 800 °C количество порошкового продукта коррозии уменьшилось, хотя убыль массы образцов значительно возросла, и образцы потеряли первоначальную форму (см. рис. 8).

Следует отметить, что образцы графита ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см³ при температуре 800 °C не испытывались. Их испытания являются предметом дальнейших исследований.

Необходимо напомнить, что величины убыли массы образцов относили к их первоначальным размерам, в то время как площадь поверхности образцов сокращалась. Поэтому реальная убыль массы на единице площади на самом деле была большая, это особенно касается окисления при 800 °C.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных испытаний и исследований получены следующие результаты.

1. Выбрана методика исследований и проведена модернизация вакуумной установки для окисления образцов графитов в кислороде.

2. Определена кинетика окисления графитов в кислороде при температурах 400, 600 и 800 °C в течение соответственно 50, 10 и 3 ч и показано, что процесс взаимодействия графитов с кислородом характеризуется убылью массы образцов.

3. Убыль массы образцов графитовых материалов характеризуется образованием газообразного продукта коррозии и отсутствием на поверхности оксидных плёнок.

4. Скорость коррозии можно приближённо описать линейным законом, поскольку при разных температурах процесс окисления сопровождается нерегулярным механизмом разрыхления поверхности, осыпания и улетучивания продуктов коррозии.

5. Внешний вид образцов свидетельствует о том, что при температурах в области 400 °C процесс коррозии протекает с малой скоростью, и образцы сохраняют свою форму. При 600 °C на образцах (за исключением образцов ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см³) наблюдаются изъязвления уже после 10 ч, и можно ожидать, что в процессе дальнейшего окисления эти образцы будут разрушаться.

6. Наиболее интенсивно процесс разрушения образцов графитовых материалов (из исследованных) происходит при окислении при 800 °C. При этом наблюдаются не только значительные скорости убыли массы на графиках, но и ускоренное уменьшение размеров, и изменение

формы образцов. Это свидетельствует о том, что при данной температуре материал обладает слабой коррозионной стойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.М. Бескоровайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.А. Чернов. *Конструкционные материалы ядерных реакторов*. М.: «Атомиздат», 1995, с. 674.
2. А.В. Субботин, А.С. Покровский, Д.В. Харьков. Исследование радиационной ползучести реакторного графита // *Атомная энергия*. 2008, т. 105, в. 2, с. 83-87.
3. Ю.С. Виргильев, И.П. Калягина, В.Ф. Земляникин и др. Графит для высокотемпературного газоохлаждаемого реактора ГТ-МГР // *Атомная энергия*. 2007, т. 103, в. 4, с. 235-237.
4. Ю.С. Виргильев, А.Н. Селезнев, А.А. Свиридов, И.П. Калягина. Реакторный графит: разработка, производство и свойства // *Российский химический журнал*. 2006, т. 1, №1, с. 4-12.
5. V.F. Zelenskiy, V.A. Gurin, Yu.F. Konotop, et al. Fabrication of HTGR core components by the method of volume gas-phase impregnation of porous media with pyrocarbon - main characteristics of the materials and products // *The status of graphite development for gas cooled reactors (Proceedings of a Specialists Meeting held in Tokai-mura, Japan, 9-12 September 1991)*, IAEA; February 1993, p.123-133.
6. M.P. Odeychuk. Graphites and CCM for nuclear reactor plants: Ukraine's experience. – PROCER // *Proceedings of International Conference on Ceramic Processing. December 21-24, 2004. HRDD Guest House, Anushakti Nagar, Mumbai, India. - Bombay Metropolitan Regional Chapter, Indian Ceramic Society, 2004*, p.103-123.

Статья поступила в редакцию 30.08.2010 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ГРАФІТУ У СЕРЕДОВИЩІ КИСНЮ

В.Ф. Зеленський, М.П. Одейчук, І.А. Петельгузов, В.П. Рижов, В.К. Яковлев

Представлено результати досліджень корозійної стійкості графітів марок МПГ, АРВ та ГСП в середовищі кисню при температурах 400, 600 і 800 °С. Визначено кінетику окиснення графітів, показано, що процес взаємодії графітів з киснем характеризується зменшенням маси зразків. Наведено опис установки для проведення випробувань і методика їх проведення та досліджень. Показано, що найкращою корозійною стійкістю в дослідженому інтервалі температур має графіт марки ГСП густиною 1,8...1,9 г/см³ виробництва ННЦ ХФТІ.

STUDY OF CORROSION RESISTANCE GRAPHITE IN OXYGEN

V.F. Zelenskiy, N.P. Odeychuk, I.A. Petelguzov, V.P. Rizhov, V.K. Yakovlev

The paper presents the results of the corrosion resistance of MPG, ARV and GSP graphite grades in oxygen at temperatures of 400, 600 and 800 °C. The oxidation kinetics of graphites is defined. It is shown, that interaction process of graphites with oxygen is characterized by a decrease of sample weights. The description of installation for carrying out of tests and a technique of carrying out of tests and researches is resulted. It is shown that the best corrosion resistance in the investigated temperature range has GSP graphite with density of 1,8...1,9 g/cm³ of NSC KIPT production.